

# 전도성 고분자의 패터닝 기술

장성연

## 1. 서론

전도성 고분자의 패터닝 기술은 고분자 기반의 광전자 소자의 제조에 있어서 가장 중요한 기술중의 하나이다.<sup>1,2</sup> 전도성 고분자의 패터닝에서 주로 다루어지는 중요한 이슈는 전도성 고분자가 낮은 가공성을 가지므로, 패터닝에 필요한 적절한 가공성을 부여하는 것이고, 또한 패터닝 과정 후에 고분자의 전기적 또는 전기광학적 성질의 변화가 없어야 한다. 이러한 조건들 외에도, 산업적 적용을 위해서는 공정의 편리성과 공정과정에서의 저렴한 비용도 고려되어야 할 중요한 관점이다. 전도성 고분자의 패터닝 기술에 대해서는 특정한 반응성을 지님으로써 패터닝에 유리한 조건을 줄 수 있는 새로운 물질의 개발과 물질의 반응성에 영향을 받지 않는 새로운 패터닝 방법의 개발의 두가지 방향으로 많은 연구들이 활발히 진행되어 왔다. 고분자의 패터닝 방법에 대한 개념은 크게 각종 리소그래피 기술들과 같은 top-down 방식과 self-assembly 성질을 이용하는 bottom-up 방식으로 나눌 수 있는데, 여기에서는 이제까지 알려진 전도성 고분자의 top-down 방식의 패터닝 기술들에 대해서 알아보도록 하자.

## 2. 본론

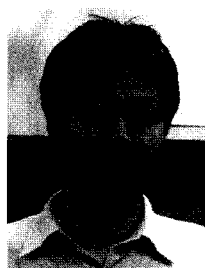
### 2.1 Soft Lithography

하버드 대학의 Whitesides 그룹에 의해 소개된 "Soft lithography" 기술은 고분자를 비롯한 유기재료들의 패터닝에 아주 유용한 기술중의 하나로 인식되어 있다.<sup>3</sup> 이 기술은 주로 poly(dimethylsiloxane) (PDMS) 등의 탄성체를 사용하여 만들어진 mold를 이용하여 이루어진다. 패터닝 과정은, 먼저 PDMS mold를 원하는 substrate 위에 올린 후, 고분자용액을 떨어뜨리면, 고분자용액은 모세관현상에 의해 채널을 채우게 된다. 이후 용매를 증발시키면, 고체의 고분자가 생성되기 시작하고, mold를 제거함으로써 최종적으로 원하는 고분자패턴을 얻을 수 있다(그림 1). 이 기술은 적절한 mold와 고분자용액의 선택을 통해 쉽고, 간단히 패턴을 만들 수 있는 유용한 기술로서, 원하는 패턴의 크기와 형태를 가진 mold의 제작과 필요한 광전성질(optoelectronic property)을 가진 전도성 고분자

를 용액상태로 만드는 것이 관건이다. 그림 2는 soft lithography 기술을 이용한 polyaniline(PANI)의 패턴의 SEM 이미지를 나타내고 있다(Whitesides 그룹).<sup>4</sup> 이때, PANI 패턴의 최소 넓이는 350 nm이었으며, 산으로 도핑한 후의 전기전도도는 5 S/cm이었다. PANI 뿐만 아니라, 몇몇 종류의 polythiophene도 soft lithography 기술을 이용해 패터닝 되었다. 스웨덴의 Inganäs 그룹에서는 최소넓이가 280 nm인 전도성 고분자 패턴을 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT-PSS)와 poly(3-(2'-methoxy-5'-octylphenyl)thiophene) (POMe OPT)을 이용하여 제조하였다.<sup>5</sup> 뿐만 아니라, soft lithography 기술을 이용해 얻어진 패턴을 이용하여 전도성 고분자기반 유기트랜지스터를 제조한 연구도 보고되어 있다.<sup>6</sup> 이 연구에서는 soft lithography 방법을 사용하여 제조된 25 μm 폭의 regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT) line을 semiconducting channel로 사용하여, micron scale의 transistor를 성공적으로 제조하였다.

### 2.2 Microcontact Printing

Microcontact printing(μCP) 기술은 PDMS 등과 같은 탄성체로 만들어진 stamp를 이용하여, 주로 organothiol과 같은 유기분자의 monolayer를 금속전극(주로 금) 위에 transfer시켜 일정한 패턴을 형성시킨 후, etching을 시키거나 물질을 deposition시켜서 패터닝하는 기술이다. 이때 μCP에 의해 패터닝된 monolayer는 우리가 흔히 알고 있는 포토리소그래피 기술에서의 mask와 같은 역할을 한다. μCP을 이용한 전도성 고분자(polypyrrole)의 패터닝이 1995년 보고되었다.<sup>7</sup> 이 연구에서는, μCP 기술을 이용하여, alkythiol 분자를 self-assembled monolayer(SAM) 형성하도록 금으로된 전극에 패터닝 시킨 후, pyrrole 분자를 전기화학적 방법으로 증합하여



장성연

1998 경북대학교 고분자공학과(학사)  
 2000 경북대학교 고분자공학과(석사)  
 2004 Univ. of Connecticut 고분자과학(박사)  
 2004~2006 Univ. of California Berkeley anc. Lawrence Berkeley National Lab. (Post-doc.)  
 2006~현재 KIST 에너지재료연구단(선임연구원)

### Patterning of Conductive Polymers

한국과학기술연구원 (Sung-Yeon Jang, Center for Energy Materials, KIST, 39-1, Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea) e-mail: syjang@kist.re.kr

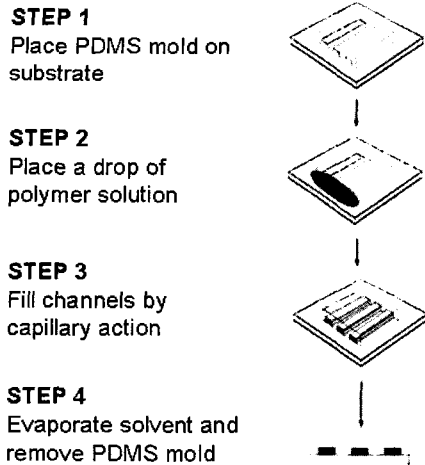


그림 1. General procedure of soft lithography technique.

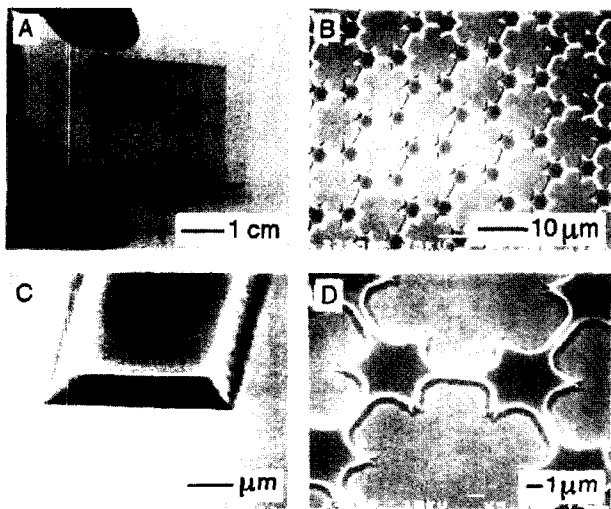


그림 2. SEM images of PANI pattern fabricated using soft lithography technique.<sup>4</sup>

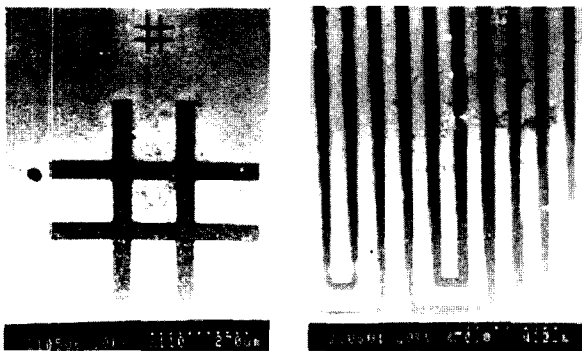


그림 3. PANI patterns prepared using μCP technique.<sup>8</sup>

polypyrrole의 패턴을 제조하였다. Alkane 분자들이 deposit 되어 있는 패턴부분에서는 alkane 분자들이 전극의 전하이동을 방해하는 “blocking layer”로 작용하여, pyrrole monomer의 전기화학적 중합이 이루어지지 않게 되고, SAM이 없는 부분에만 전도성 고분자가 deposit 되었다. 이와 유사한 방법을 이용하여, Collard 그룹

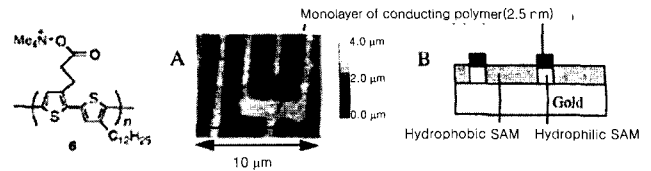


그림 4. From the left, chemical structure of amphiphilic polythiophene, AFM image of a polythiophene pattern, and the schematic illustration of cross section of the pattern.<sup>10</sup>

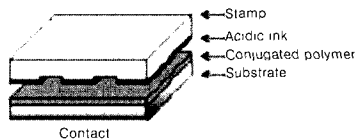
에서는 PANI line의 최소높이가 6 μm인 전도성 고분자 패턴을 제조하였다.<sup>8</sup> Wrighton group에서는, μCP 기술로 제조된 PANI와 polyalkylthiophene 패턴을 adhesive tape 등을 이용하여 플라스틱 substrate에 transfer 하는데 성공하였다.<sup>9</sup>

μCP 기술을 다른 공정들과 접목시켜 보다 다양한 전도성 고분자 패턴을 얻는 연구들도 활발히 진행되었다. SAM을 이용한 μCP를 Langmuir-Blodgett(LB) 기술과 접목시켰을 때, monolayer 형태의 전도성 고분자 패턴을 얻을 수 있다.<sup>10</sup> 금으로 코팅된 실리콘웨이퍼에 μCP를 이용하여 친수성과 소수성 부분을 각각 가지는 SAM을 패턴링한 후, 물 표면에 떠있는 amphiphilic한 regioregular polythiophene LB 필름을 transfer하게 되면, 전도성 고분자 monolayer는 친수성을 지닌 패턴부분에만 deposit 되게 된다. 그림 4는 왼쪽에서부터 amphiphilic polythiophene의 화학구조와 얻어진 polythiophene monolayer의 AFM 이미지, 그리고 형성된 패턴의 구조를 나타내고 있다. polythiophene 패턴의 최소 line 넓이는 1 μm 이었으며, 두께는 polythiophene monolayer와 거의 일치하는 2.5 nm 이었다.

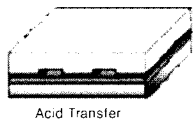
μCP에 화학반응 공정을 접목시킴으로써 원하는 전도성 고분자의 패턴을 얻을 수 있는 chemically amplified μCP 기술이 캐나다의 Holdcroft 그룹에 의해 소개되었다.<sup>1</sup> 이 기술에서는 먼저, 탄성체 stamp에 산을 deposit 시킨 후, 산에 민감하게 반응하는 작용기를 지닌 전도성 고분자 필름에 프린팅 한다. 이때 사용된 전도성 고분자는 polythiophene의 β 위치에 대표적인 protecting group인 tetrahydropyran(THP)이 붙어 있는 구조를 지니고 있다. 이 고분자에 산을 deposit하고 열을 가하게 되면(130 °C), THP 그룹은 산과 반응하여 polythiophene의 사슬로부터 dihydropyran의 형태로 분리된다. Protecting 그룹의 분리로 인해, polythiophene의 유기용매에 대한 용해도가 급격히 떨어지게 되므로, 적절한 유기용매를 이용하여 반응하지 않은 부분을 용해시킴으로써, 원하는 전도성 고분자의 패턴을 제조할 수 있다. 그림 5와 그림 6은 chemically amplified μCP의 공정과정과 chemically amplified μCP에 사용된 전도성 고분자의 화학구조와 반응 scheme 그리고, 얻어진 polythiophene 패턴을 각각 나타내고 있다. 그림 6의 polythiophene 패턴은 15 μm의 line 넓이를 가졌고, 화학적, 전기화학적으로 도핑시켰을 때, 12 S/cm의 전기 전도도를 나타내었다.

위에서 소개된 μCP 기술들에서는 미리 만들어진 SAM 을 mask 로 이용하거나, 이미 마련된 패턴에서 진행되는 화학적 반응의 도움을 받아 전도성 고분자 패턴을 얻는 방법들을 소개하였다. 하지만, μCP 기술이 실제 산업적인 응용에 적용되기 위해서는, 복잡한 masking이나 pre-pattern 등의 복잡한 공정이 생략된 보다 간편한 공정이 요구된다. 이런 요구를 다소 충족시킬 수 있는 형태의 기술이, 전도성

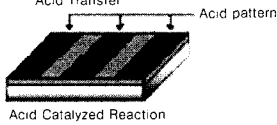
**STEP 1**  
Preparation of acidic stamp



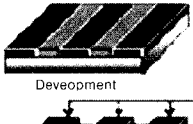
**STEP 2**  
Contact to a polymer



**STEP 3**  
Ink transfer



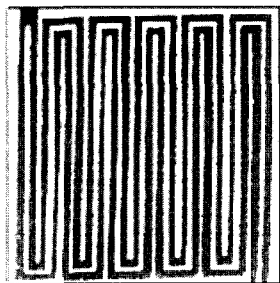
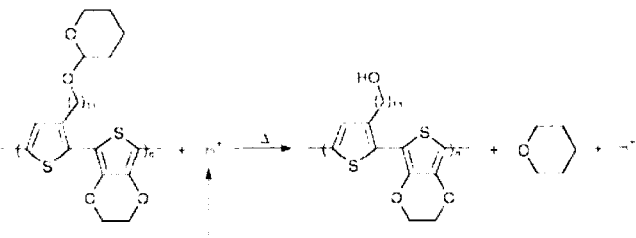
**STEP 4**  
Thermal assisted reaction



**STEP 5**  
Dissolution



**그림 5.** General procedure of chemically amplified soft lithography technique.

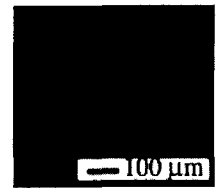
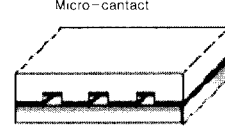
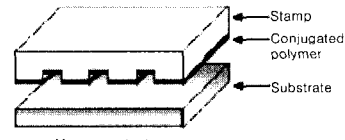


**그림 6.** Acid catalyzed elimination of tetrahydropyran(THP) substituted polythiophene(top) and the micrograph of polythiophene pattern formed according to Figure 6(feature size 15 μm)(bottom).<sup>1</sup>

고분자를 stamp에 deposit 하고 이를 바로 transfer해서 전도성 고분자 패턴을 얻는 형태의  $\mu$ CP 기술이다. Ingnas 그룹에서는 물을 용매로 사용하는 대표적 전도성 고분자(PEDOT/PSS)를 직접 ITO나 Au 전극에  $\mu$ CP 기술을 이용하여 패턴하는데 성공하였다.<sup>11</sup> 얻어진 전도성 고분자 패턴은 넓이 100  $\mu$ m, 두께 80~200 nm이었으며, 전기 전도도는 1 S/cm 이었다. **그림 7**는  $\mu$ CP 기술로 얻어진 PEDOT/PSS 패턴위에 light emitting polymer인 poly(3-phenylthiophene) 유도체를 코팅하여 제조된 LED 디바이스의 사진을 나타내고 있다.

**2.3 잉크젯 프린팅**

다른 패턴링 기술에 비해 전반적으로 생성되는 패턴의 resolution이 낮음에도 불구하고, 그 간편성과 저렴함, 그리고 여러 가지



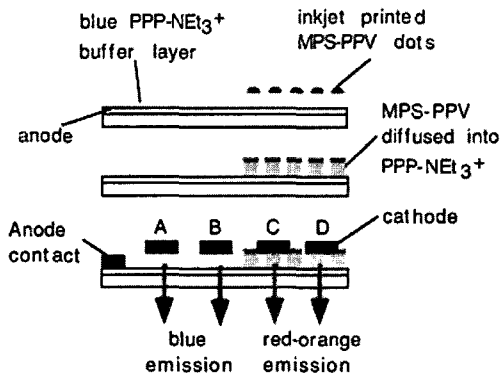
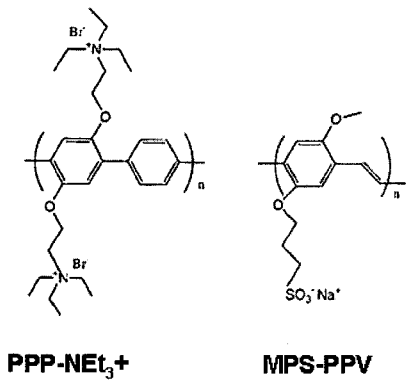
**그림 7.** Direct  $\mu$ CP of conducting polymer and the optical micro-scope image of resulting LED device.<sup>11</sup>

재료들에 폭넓게 적용시킬 수 있고, 대량생산이 가능하다는 장점 때문에 잉크젯 프린팅 기술을 이용한 유기재료기반 전자 소자 제조에 대한 관심이 높아지고 있다. Strum 그룹에서는 일반적인 상업용 잉크젯 프린터를 이용하여,<sup>12</sup> polyvinylcarbazole(PVK)/dye 복합체를 프린팅하여 full color display OLED 디바이스를 제조하였다.<sup>3</sup> 이 연구에서 보고된, 전도성 고분자 line의 폭은 400  $\mu$ m이었다. Wudl 그룹과 Reynolds 그룹에서는 잉크젯 방법을 이용해서 dual-color light emitting pixels을 가진 고분자 발광 디바이스(OLED)를 두 가지의 서로 다른 발광 전도성 고분자를 선택적으로 프린팅하여 제조하였다.<sup>14</sup> 이 연구에서는 blue color를 발광하는 poly-phenylene 유도체 고분자를 buffer layer로 spin coating하고 그 위에 red-orange 발광 고분자인 Poly(phenylenevinylene)(PPV) 유도체를 잉크젯 프린트 방법으로 패턴링하였다. 적절한 용매의 선택에 따라, 프린트된 orange-red 발광 고분자는 blue 발광의 buffer layer 안으로 침투하게 되고, 침투 부분에서는 energy transfer에 의해 orange-red 발광을 하게 된다. 반면, 침투가 일어나지 않은 부분은 blue 발광을 하게 되므로, 하나의 기판위에 blue와 orange-red를 발광하는 픽셀을 제조할 수 있었다. **그림 8**는 사용된 blue와 orange-red를 발광하는 전도성 고분자의 화학 구조와 잉크젯 방법을 통해 dual-color emission 고분자 발광 디바이스의 제조 방법 나타내고 있다.

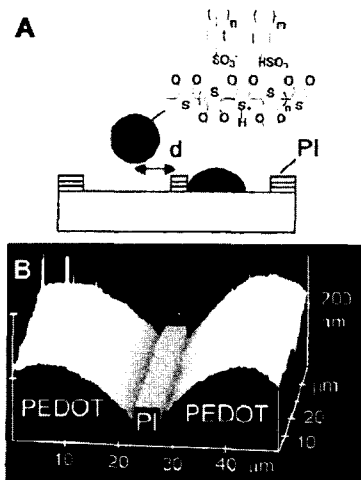
앞서 언급된 것처럼, 잉크젯 프린팅의 가장 큰 단점은 프린팅시 고분자 droplet이 노즐에서 부터 퍼져나갈 때 그 이동경로가 일정하지 않아서 고해상도의 패턴링이 어렵다는 것이다. 주로 보고 되어 있는 높은 해상도를 가진 패턴의 크기는 50  $\mu$ m 정도이다. 영국의 Friend 그룹에서는 표면이 개질된 기판 위에 대표적 수분산 전도성 고분자인 PEDOT/PSS를 inkjet 방법으로 패턴링하여, 10  $\mu$ m 이하의 해상도의 얻는데 성공하였다.<sup>15</sup> 이 연구에서는, 전도성 고분자 droplet을 hydrophobic 패턴(포토리소그래피 방법에 의해 패턴된 polyimide 라인)을 가진 기판 위에 프린팅하여, 고분자 droplet이 패턴 간의 반발력에 의해 그 위치가 패턴과 패턴 사이로 제한됨으로써 가능하였다(5  $\mu$ m) (**그림 9**).

**2.4 포토리소그래피**

포토리소그래피는 현재까지 포토레지스트용 고분자들의 패턴링

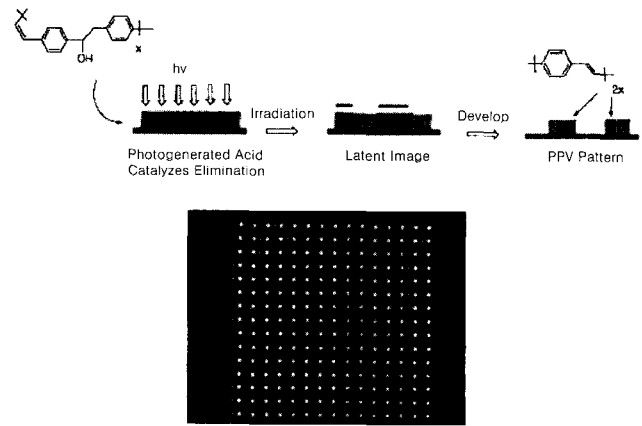


**그림 8.** Chemical structure of light emitting polymers and the general procedure to prepare dual-color light emitting device using inkjet printing technique.<sup>14</sup>

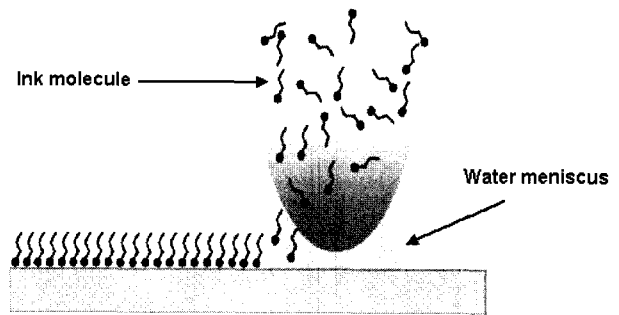


**그림 9.** Schematic diagram (A) and AFM image (B) of a conducting polymer deposited using inkjet printing onto a pre-patterned substrate.<sup>15</sup>

방법으로 많이 사용되었는데, 분자 구조의 적절한 컨트롤을 통해 전도성 고분자의 패터닝에도 응용될 수 있다. Bazan 그룹에서는 poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV)을 포토리소그래피 방법을 사용해 발광 전도성 고분자의 패턴을 제조하였다.<sup>16</sup> 이때, 포토리소그래피의 공정은 다른 포토레지트의 고분자들의 패터닝 과정과 크게 다르지 않은데, 먼저, PPV 전구체를 photoacid generator (PAG)와 블랜딩하여 감광성을 부여하고, mask를 통해 전구체 고분자에 빛



**그림 10.** Outline of the photolithographic process used for the preparation of the light emitting conducting polymer pattern and photograph of the emission of PPV-block-polyNBE in a 15 by 15 array of alternating 125 pm and 250 pm spots.<sup>16</sup>



**그림 11.** Dip-pen Nanolithography (DPN).

을 조사하면, 빛이 조사된 부분에서 산촉매에 의한 제거반응이 일어나 유기용매에 녹지 않게 된다. 이후 남아있는 전구체 고분자 부분을 용매를 이용해 제거함으로써 패턴을 얻을 수 있었다(그림 10).

소자의 제조공정비용을 절감하는데 가장 중요한 요소 중의 하나인 유기용액과 수용액 모두에서 가공성을 지니는 장점 때문에 PANI의 포토리소그래피에 대한 연구가 여러 가지 방법들을 이용해서 활발히 진행되었다. 수용성 PANI에 방사선 유도가교 방법을 이용하거나<sup>17</sup> PANI/PAG 복합체 필름에 전자빔을 조사하여<sup>18</sup> PANI의 용해도를 떨어뜨리고 develop시켜, PANI의 패턴을 얻었다. 또한, 전도성을 가진 emeraldine salt 형태의 PANI를 photoreduction 방법을 통해 전도성을 가지지 않는 leucoemeraldine 형태로 전환시키는 방법을 통해서도 전도성의 PANI가 절연성의 PANI matrix에 embedded 된 형태의 패턴을 얻을 수도 있다.<sup>19</sup>

독일의 Müller 그룹에서는 multi-color RGB(red, green, blue) mixture display OLED device를 여러 가지 발광 전도성 고분자들의 포토리소그래피 방법을 통해 제조하였다.<sup>20</sup> 포토리소그래피를 이용한 패터닝에 대한 연구는 polythiophene을 이용하여 특히 많이 진행되었는데, 초기에 Holdcroft 그룹에서는 Uv-Vis light를 poly(3-alkylthiophene) (P3AT)에 직접 조사, 가교시키는 방법으로 패터닝 하였다.<sup>21</sup> 그 후 Inganas 그룹에서 전자빔을 P3AT에 조사 시켜 폭이 50 nm 라인을 패터닝하는데 성공하였다.<sup>22</sup> 하지만, 포토리소그래피의 가장 큰 단점은 그 패터닝 과정에서 전도성 고분자 backbone의 가교과정이 필수적이고, 가교과정 동안 π

conjugation의 희생이 따른다는 점이다. 이는 결국 최종 패터닝된 전도성 고분자의 광전성질(optoelectronic property)에 막대한 영향을 미치게 된다. 이뿐만 아니라, 가공과정이 높은 에너지의 조사에 의해 진행되므로, 고분자의 photooxidation에 의한 degradation이 고분자의 물성에 영향을 주는 점도 포토리소그래피의 실용성을 떨어뜨리고 있다. 이러한 주요 문제점들을 개선하고자, chromophore 그룹을 고분자(P3AT) 사슬끝에 붙이거나,<sup>23</sup> PAG를 고분자에 첨가하여, 낮은 에너지를 가진 빛의 조사를 통한 포토리소그래피를 하려는 노력들이 진행되어 왔다.<sup>24</sup> Holdcroft 그룹에서는 polystyrene 계통 고분자의 패터닝에 많이 쓰이는 방법인 chemically amplified photolithography (CAP)을 대표적 전도성 고분자인 polythiophene에 적용시킴으로써 low irradiation 포토리소그래피를 가능하게 하였다.<sup>25</sup> 산에 민감하게 반응하는 protecting 그룹 고분자사슬에 가지고 있고, 유기용매에 대한 가공성을 지닌 polythiophene을 합성하여 포토리소그래피에 적용하였다. 이 기술에 의해 제조된 polythiophene 패턴들은 다른 포토리소그래피 방법에 의해 제조된 패턴들의 경우보다 전도성 고분자의 광전특성이 월등히 잘 유지되었다.

### 2.5 Scanning Electrochemical Microscopy(SECM)

Scanning electrochemical microscope (SECM)을 이용해서도 간단히 전도성 고분자의 패턴을 얻을 수 있다. 전도성 고분자들의 모노머 용액속에서 ultra-micro electrode (UME)의 위치를 제어하며 전기화학적 중합을 하면 micron 크기의 전도성 고분자 패턴을 얻을 수 있었다.<sup>26</sup> Ultra-micro electrode와 working electrode (WE)로 사용된 substrate 사이의 작은 틈에서 발생하는 전기장에 의해 전도성 고분자의 전기화학적 deposition이 발생한다. 이때 UME의 이동속도는 대체적으로 0.25~2.6  $\mu\text{m/s}$  정도이며, 얻어지는 전도성 고분자 패턴의 line의 폭은 3~60  $\mu\text{m}$ 이다.<sup>27</sup>

### 2.6 Scanning Probe Microscopy(SPM) Based Lithography

앞서 살펴본 바와 같이, 유기광전소자에서의 전도성 고분자 패턴의 필요성으로 인해 효과적이고 안정적인 전도성 고분자의 패턴을 얻기 위한 연구들이 여러 방법들을 이용하여 많이 진행되었다. 최근에 와서, 여러 재료들의 micron 사이즈의 패턴에 사용되던 기존의 기술을 이용해서 패턴의 사이즈를 줄이는 데에는 한계점에 와있다는 인식이 늘어나면서, scanning probe microscopy based lithography (SPL)가 100 nm 이하 크기의 패턴을 얻을 수 있는 유용한 기술로 인식되고 있다. SPL의 경우, 기존의 패터닝 기술에 비해 단순하며, 진공, ambient, 액체 등의 여러 가지 조건에서 사용이 가능하다. SPL 연구의 초기에는 scanning tunneling microscopy (STM)을 이용한 연구들이 많이 진행되었으며, metal oxide의<sup>28</sup> 패터닝이나 무기물들의 화학적 개질에<sup>29</sup> 의한 나노스케일 패터닝 등이 많이 보고 되었다.

Atomic force microscopy (AFM) based lithography의 등장은 SPL에 다양한 응용력을 부여하였다. 간단하게는, AFM의 tip을 이용해 substrate 표면을 긁음으로써, 나노스케일의 패턴을 얻을 수 있었고, tip과 substrate 사이에 전기적 bias를 가함으로써, 유기분자의 SAM이나,<sup>30</sup> 금속산화물을 나노스케일에서 패터닝할 수 있었다("tip-induced anodic oxidation").<sup>31</sup> 이 기술은 이후 실리콘과 금속산화물의 나노패턴을 이용한 nanoelectronics<sup>32</sup> and nanomechanical<sup>33</sup> 디바이스의 제조에 관한 연구로 발전 되었다.

유기물질의 SPL 기술에 있어서 단연 돋보이는 기술은 1999년 Mirkin 그룹에서 발표한 "Dip-Pen Nanolithography (DPN)"이다.<sup>34</sup> 이 기술은 유기분자들을 AFM tip에 코팅시킨 후, substrate에 매우 가까이 접근시켰을 때 형성되는 water meniscus를 통해 유기분자들이 이동하여 substrate에 deposit 되면서 패턴을 형성하는 기술이다. 이때 deposit 되는 유기분자와 substrate 사이에는 interaction이 존재하여야 한다. DPN 기술은 alkanethiol 분자의 SAM을 금 표면에 나노스케일로 패터닝하는데 성공한 이후,<sup>35</sup> 여러 유기분자,<sup>36</sup> biomolecules,<sup>37</sup> colloidal particles,<sup>38</sup> metal ions,<sup>39</sup> and sols<sup>40</sup> 등 여러 가지 물질들을 이용한 나노패터닝이 보고 되었다. DPN에서는 적절한 ink (depositing material)와 paper (substrate)와의 조합이 가장 중요한 요소이다.

DPN 기술을 이용한 전도성 고분자의 패터닝도 Mirkin 그룹에서 보고되었다. DPN 기술을 전도성 고분자에 적용하기 위해서는 패터닝하고자 하는 전도성 고분자와 substrate 사이의 강한 interaction이 존재해야 하고, tip과 substrate 사이에 형성된 water meniscus를 통해 전도성 고분자가 이동해야 함으로, 전도성 고분자가 물에 대한 용해도를 가져야 한다. 이 연구에서는 ionic charge를 지닌 전도성 고분자인 sulfonated polyaniline (SPANI)와 doped polypyrrole (Ppy)를 AFM tip에 코팅시키고, substrate에는 코팅된 전도성 고분자와 반대 charge를 부여하여, tip과 substrate 사이에 형성된 electrostatical interaction에 의해 전도성 고분자를 substrate에 deposit 하는데 성공하였다(그림 12).<sup>41</sup> 이때 얻어진 전도성 고분자의 line 최소 넓이는 ~300 nm이었으며, writing 속도는 0.8

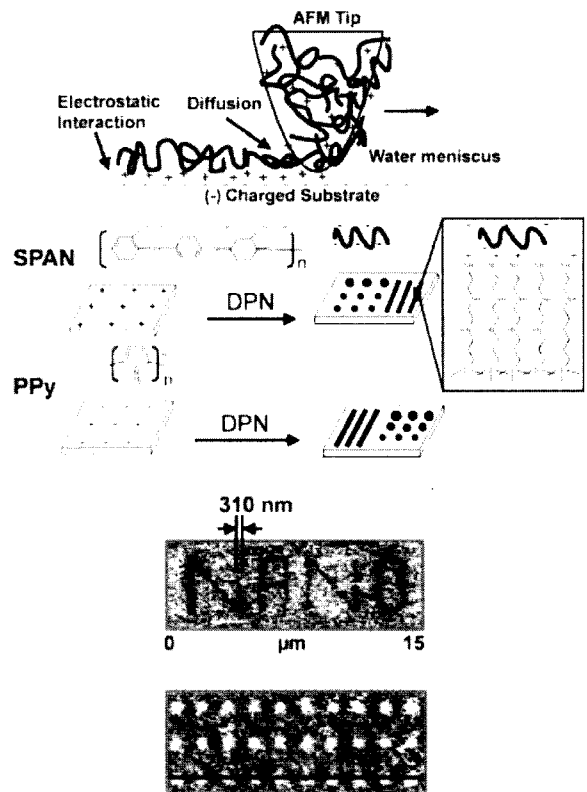


그림 12. Schematic presentation of DPN for charged conducting polymers (top) and the AFM image of resulting conducting polymer patterns.

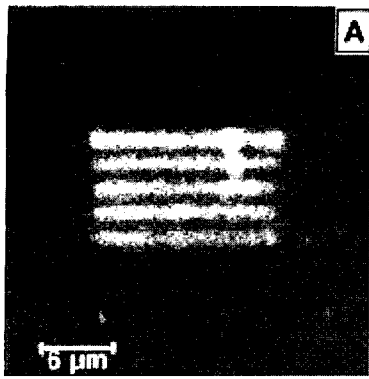


그림 13. Scanning confocal microscopy image of MEH-PPV nanowires fabricated on glass surface using DPN.

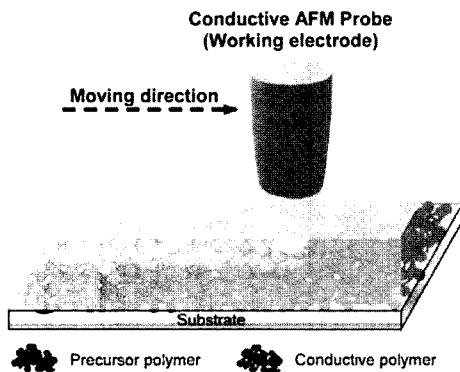


그림 14. Electrochemical oxidative nanolithography.

$\mu\text{m/s}$ 이었다. 전도성 고분자의 DPN 기술을 이용한 패터닝의 경우 유기분자의 DPN의 경우처럼 나노스케일의 패턴을 얻을 수 없었는데, 이는 고분자의 큰 분자량과 물에 대한 용해도 그리고 tip과 substrate 사이에 존재하는 interaction의 크기 등의 여러 가지 복합적 요인에 의한 것이며, 이러한 요인들로 인해서, 전도성 고분자를 DPN 방법에 의해 나노스케일에서 패터닝하는 것은 유기분자의 경우보다 훨씬 어렵다고 볼 수 있다. 이는 대표적 발광 전도성 고분자인 poly [2-methoxy-5-(2-ethylhexyl)oxy-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV)의 DPN을 이용한 패터닝 결과에서도 확인할 수 있었다(그림 13).<sup>42</sup>

앞서 살펴본 바와 같이, microcontact printing, scanning electrochemical microscopy (SECM) 리소그래피, 포토리소그래피, 잉크젯 프린팅, dip-pen 나노리소그래피 등의 여러 기술들을 이용한 전도성 고분자의 패터닝이 시도되었으나, 계속되는 전도성 고분자의 나노스케일 패터닝에( $< 100 \text{ nm}$ ) 대한 요구를 충족시키지는 못하였다. 전도성 고분자의 나노스케일 패터닝은 전도성 고분자의 전기 화학적 중합방법을 이용하는 새로운 SPL 기술인 “Electrochemical Oxidative Nanolithography”(그림 14)을 통해 성공적으로 이루어졌다.<sup>43</sup> 이 기술은 scanning probe microscopy의 tip을 working electrode로 이용하여 전구체고분자를 전기 화학적으로 산화시켜 전도성 고분자로 전환시킴으로써 나노스케일의 패턴을 얻는 기술이다.

Electrochemical oxidative nanolithography 기술을 이용하여 전도성 고분자 나노 line의 폭이 최소 45 nm까지 얻을 수 있었으며,

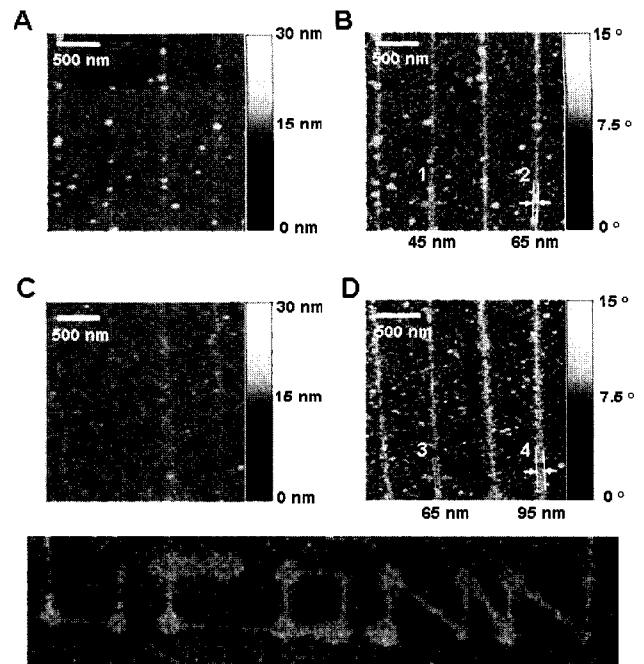


그림 15. Height (A) and phase (B) AFM image of conductive polymer nanolines written at 15  $\mu\text{m/s}$  (1) and 10  $\mu\text{m/s}$  (2) via electrochemical oxidative nanolithography. Height (C) and phase (D) AFM image of nanolines written at 10  $\mu\text{m/s}$  (3) and 5  $\mu\text{m/s}$  (4).

이때의 writing 속도는 15  $\mu\text{m/s}$  이었다(그림 15). 전도성 고분자 나노패턴의 크기는 패터닝 속도와 가해지는 전압의 크기에 따라, 컨트롤이 가능하였으며, 속도가 느릴수록 가해지는 전압의 크기가 클수록 더 큰 사이즈의 패턴을 얻을 수 있었다. 뿐만 아니라, electrochemical oxidative nanolithography DPN을 비롯한 다른 SPL 기술 보다 패터닝 속도가 빠르고, 사용되는 substrate의 종류에 영향을 받지 않는 장점을 지니고 있어, 앞으로 다양한 응용분야의 적용을 기대해볼 수 있다.

### 3. 결론

앞서 살펴본 바와 같이 유기광전소자에서의 전도성 고분자 패턴이 가지는 중요성 때문에, 보다 효과적이고 안정적인 전도성 고분자의 패턴을 얻기 위한 연구들이 활발히 진행되었다. 어떤 패터닝 방법을 사용할 것인가에 대한 선택은, 어떤 재료를 이용하여, 어떤 응용분야에 적용되느냐에 따라 결정되지만, 전도성 고분자 원하는 패터닝 방법에 이용될 수 있도록 충분한 가공성을 가지는지에 대한 여부와 패터닝 과정과 패터닝 후에 고분자의 화학구조적 구조나 광전특성에 변화가 없어야 한다는 점이 중요한 포인트라 할 수 있다. 하지만, 전도성 고분자가 구조적으로 가질 수 밖에 없는 낮은 가공성은 새로운 패터닝 기술의 개발의 어려움을 가중시키고 있다. 실용성 면에서는 inkjet printing이나  $\mu\text{CP}$  기술이 패터닝 속도가 빠르고 넓은 면적에 적용할 수 있다는 장점을 가지고 있지만, 패턴의 크기가 micron 사이즈 이하의 패터닝에는 적용할 수 없다는 단점이 있고, SPL의 기술의 경우는 나노사이즈의 패터닝이 가능하지만, 패터닝 속도가 프린팅 기술에 비해 느리며, 대면적 패터닝에는 실용성이 떨어진다는 단점이 있다. 앞으로의 전도성 고분자 패터닝 기술들은 보다 강화

게 요구되는 패턴의 나노사이즈화와 디바이스 제조 공정에 적용하였을때 실용성을 지닐 수 있도록 충분한 가공성을 지닌 방향으로 진행될 것이며, 이는 plastic-electronic 시대의 실현여부를 결정할 것이다. 보다 창의적이고, 혁신적인 방법의 출현이 요구되는 때이다.

### 참고문헌

- J. Yu and S. Holdcroft, *Chem. Commun.*, 1274 (2001).
- (a) H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, *Science*, **280**, 1741 (1998). (b) T. Granlund, T. Nyberg, L. S. Roman, M. Svensson, and O. Inganäs, *Chem. Mater.*, **12**, 269 (2000).
- (a) Y. Xia and G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 550 (1998). (b) S. Brittain, K. Paul, X.-M. Zhao, and G. Whitesides, *Phys. World*, **11**, 31 (1998).
- W. S. Beh, I. T. Kim, D. Qin, Y. Xia, and G. M. Whitesides, *Adv. Mater.*, **11**, 1038 (1999).
- F. Zhang, T. Nyberg, and O. Inganäs, *Nano Letters*, **2**, 1373 (2002).
- J. Rogers, Z. Bao, and V. R. Raju, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2716 (1998).
- C. B. Gorman, H. A. Biebuyck, and G. M. Whitesides, *Chem. Mater.*, **7**, 526 (1995).
- C. N. Sayre and D. M. Collard, *J. Mater. Chem.*, **7**, 909 (1997).
- L. F. Rozsnyai and M. S. Wrighton, *Chem. Mater.*, **8**, 309 (1996).
- T. Bjornholm, D. R. Greve, N. Reitzel, T. Hassenkam, K. Kjaer, P. B. Howes, N. B. Larsen, J. Bogelund, M. Jayaraman, P. C. Ewbank, R. and D. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7643 (1998).
- T. Granlund, T. Nyberg, L. S. Roman, M. Svensson, and O. Inganäs, *Adv. Mater.*, **12**, 269 (2000).
- C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu, and J. C. Sturm, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 519 (1998).
- T. R. Hebner and J. C. Sturm, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1775 (1998).
- S.-C. Chang, J. Bharathan, Y. Yang, R. Helgeson, F. Wudl, M. B. Ramey, and J. R. Reynolds, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2561 (1998).
- H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Nbasekaran, W. Wu, and E. P. Woo, *Science*, **290**, 2123 (2000).
- M. L. Renak, G. C. Bazan, and D. Roitman, *Adv. Mater.*, **9**, 392 (1997).
- M. Angelopoulos, N. Patal, J. M. Shaw, N. C. Labianca, and S. A. Rishton, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **11**, 2794 (1993).
- G. Venugopal, X. Quan, G. E. Johnson, F. M. Houlihan, E. Chin, and O. Nalamasu, *Chem. Mater.*, **7**, 271 (1995).
- C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters, and D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 108 (1998).
- C. D. Muller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhorn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker, and K. Meerholz, *Nature*, **421**, 829 (2003).
- M. S. A. Abdou, Z. W. Xie, A. Leung, and S. Holdcroft, *Synth. Met.*, **52**, 159 (1992).
- S. H. M. Persson, P. Dyreklev, and O. Inganäs, *Adv. Mater.*, **8**, 405 (1996).
- K. G. Chittibabu, L. Li, M. Kamath, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *Chem. Mater.*, **6**, 475 (1994).
- W.-S. Haung, *Polymer*, **35**, 4057 (1994).
- J. Yu, M. Abley, C. Yang, and S. Holdcroft, *Chem. Commun.*, 1503 (1998).
- (a) C. Kranz, M. Ludwig, H. E. Gaub, and W. Schuhmann, *Adv. Mater.*, **7**, 38 (1995). (b) J. Zhou and D. O. Wipf, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1202 (1997). (c) C. Kranz, H. E. Gaub, and W. Schuhmann, *Adv. Mater.*, **8**, 634 (1996).
- K. Borgwarth, N. Rohde, C. Ricken, M. L. Hallenseben, D. Mandler, and J. Heinze, *Adv. Mater.*, **11**, 1221 (1999).
- (a) E. E. Ehrichs, S. Yoon, and A. L. de Lozanne, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2287 (1988). (b) C. R. K. Marrian, F. K. Perkins, S. L. Brandow, T. S. Koloski, E. A. Dobisz, and J. M. Calvert, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 390 (1994).
- (a) J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, and J. Bennett, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2001 (1990). (b) C. B. Ross, L. Sun, and R. M. Crooks, *Langmuir*, (1993) **9**, 632. (c) C. B. Gorman, R. L. Carroll, Y. He, F. Tian, and R. Fuierer, *Langmuir*, **16**, 6312 (2000).
- R. Maoz, E. Frydman, S. R. Cohen, and J. Sagiv, *Adv. Mater.*, **12**, 725 (2000).
- (a) E. S. Snow and P. M. Campbell, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1932 (1994). (b) E. S. Snow, P. M. Campbell, and F. K. Perkins, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1476 (1999).
- (a) S. C. Minne, H. T. Soh, Ph. Flueckiger, and C. F. Quare, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 703 (1995). (b) E. S. Snow, D. Park, and P. M. Campbell, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 269 (1996).
- A. Boisen, K. Birkelund, O. Hansen, and F. Grey, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**, 2977 (1998).
- R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. H. Hong, and C. A. Mirkin, *Science*, **283**, 661 (1999).
- (a) S. H. Hong, J. Zhu, and C. A. Mirkin, *Science*, **286**, 523 (1999). (b) S. H. Hong and C. A. Mirkin, *Science*, **288**, 1808 (2000).
- (a) D. A. Weinberger, S. H. Hong, C. A. Mirkin, B. W. Wessels, and T. B. Higgins, *Adv. Mater.*, **12**, 1600 (2000). (b) H. Zhang, Z. Li, and C. A. Mirkin, *Adv. Mater.*, **14**, 1472 (2002). (c) A. Ivanisevic, K. V. McCumber, and C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 522 (2002).
- (a) D. L. Wilson, R. Martin, S. H. Hong, M. Cronin-Golomb, C. A. Mirkin, D. L. Kaplan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **98**, 13660 (2001). (b) L. M. Demers, D. S. Ginger, S. J. Park, Z. Li, S. W. Chung, and C. A. Mirkin, *Science*, **296**, 1836 (2002). (c) G. Agarwal, R. R. Naik, and M. O. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7408 (2003). (d) G. Agarwal, L. A. Sowards, R. R. Naik, and M. O. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 580 (2003).
- (a) M. Ben Ali, T. Ondarcuhu, M. Brust, and C. Joachim, *Langmuir*, **18**, 872 (2002). (b) J. C. Garno, Y. Y. Yang, N. A. Amro, S. Cruchon-Dupeyrat, S. W. Chen, and G.-Y. Liu, *Nano Lett.*, **3**, 389 (2003).
- (a) Y. Li, B. W. Maynor, and J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2105 (2001). (b) L. A. Porter, H. C. Choi, J. M. Schmeltzer, A. E. Ribbe, L. C. C. Eillott, and J. M. Buriak, *Nano Lett.*, **2**, 1369 (2002).
- (a) L. Fu, X. G. Liu, Y. Zhang, V. P. Dravid, and C. A. Mirkin, *Nano Lett.*, **3**, 757 (2003). (b) M. Su, X. G. Liu, S. Y. Li, V. P. Dravid, and C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1560 (2002).
- J.-H. Lim and C. A. Mirkin, *Adv. Mater.*, **14**, 1474 (2002).
- A. Noy, A. E. Miller, J. E. Klare, B. L. Weeks, B. W. Woods, and J. J. DeYoreo, *Nano Lett.*, **2**, 109 (2002).
- S.-Y. Jang, M. Marquez, and G. A. Sotzing, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9476 (2004).